

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/054137 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01G 51/00**,  
C22B 23/00, 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013432

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. November 2004 (26.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 56 822.0 5. Dezember 2003 (05.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke  
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TRAVING, Michael**  
[DE/DE]; Hamberger Str. 40, 51381 Leverkusen (DE).  
**BÄCKER, Werner** [DE/DE]; Sassenbach 3, 51688  
Wipperfürth (DE). **GÖRGE, Astrid** [DE/DE]; Glock-  
engiesserstr. 2, 38642 Goslar (DE). **GUTKNECHT,**  
**Wilfried** [DE/DE]; Wilhelm-Söffge-Weg 10, 38642  
Goslar (DE).

(74) Anwalt: **BRAMER-WEGER, Elmar**; Bayer Materi-  
alScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing,  
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING PB AND NI FROM CO-CONTAINING MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON PB UND NI AUS CO-HALTIGEN GEMISCHEN

(57) Abstract: The invention provides a method for the selective separation of nickel and lead from acidic aqueous cobalt solutions, in particular, cobalt carbonate, sulphate or chloride solutions, by reactive extraction with acidification by means of a carbonate solution.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Nickel und Blei aus sauren wässrigen Co-Lösungen, insbesondere Co-Karbonat-, -Sulfat- oder -Chloridlösungen beschrieben durch eine Reaktivextraktion unter Absäuerung mittels einer Karbonatlösung.



WO 2005/054137 A1

**Verfahren zur Abtrennung von Pb und Ni aus Co-haltigen Gemischen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Nickel und Blei aus sauren wässrigen Co-Lösungen, insbesondere Co-Karbonat-, -Sulfat- oder -Chloridlösungen durch eine Reaktivextraktion unter Absäuerung mittels einer Karbonatlösung.

- 5 Es ist bekannt die Trennung von Kobalt aus Nickel enthaltenden Sulfat-, Karbonat- oder Chlorid-haltigen wässrigen Lösungen mit Hilfe von bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure (Cyanex 272, Cytec Industries Inc., USA) durchzuführen. Dieser Ionentauscher ist in der Patentschrift EP-0-236-542-B1 zur Trennung von Kobalt und Nickel beschrieben. Bei dem technischen Aufschluss der Rohstoffe (Co-haltiger Schrott, Erze, etc.) durch Säuren werden außer Kobalt und Nickel auch  
10 eine Vielzahl von verschiedenen Metallionen, z.B. Blei-, Mangan- oder auch Magnesiumionen, in der wässrigen Phase aufgenommen. Hierbei kann durch die Reaktivextraktion mittels Cyanex 272 keine Trennung von Kobalt und Blei durchgeführt werden. Die Abtrennung von Blei wird dann üblicherweise durch Elektrolyse bewirkt. Die Beschreibung des Elektrolyseprozesses ist in dem Standardwerk von Gmelin im Einzelnen beschrieben (Gmelins Handbuch der anorganischen  
15 Chemie, 8. Auflage, Blei/ Teil B2, Seiten 255 bis 271).

- Eine Trennung von Kobalt und Blei durch eine Extraktion (reaktiv oder physikalisch) ist im Bereich der Kobalt- und Nickeltrennung nach dem Stand des Wissen nicht vollständig möglich. Daher wird die Trennung durch elektrochemische Verfahren, wie oben erläutert durchgeführt. Diese Verfahrensweise erweist sich aber als sehr aufwändig (Energiekosten) und beinhaltet einen  
20 hohen Verlust an Kobalt (Verlust bis zu 10 %).

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kobalt- und Blei-haltige Lösungen insbesondere Karbonat-, Sulfat- oder Chloridlösungen mit Hilfe der Reaktivextraktion aufzuarbeiten. Hierbei kann zusätzlich die Aufgabe bestehen außer Blei auch Nickel von Kobalt abzutrennen. Das Verfahren soll in gebräuchlichen Mischer-Scheider-Apparaten oder auch in Extraktionskolonnen  
25 durchgeführt werden können und neben der Verbesserung der Qualität auch eine Steigerung der Ausbeute an Kobalt realisieren.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in das wässrige System zur Ausfällung von Eisenionen die pH-Einstellung mit Hilfe von Karbonat-Lösungen insbesondere von Kobalt- oder Kaliumkarbonatlösungen realisiert wird. Wahlweise kann auch ein Teil der pH-Einstellung  
30 mit Natronlauge durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Kobalt- und/oder Nickel-haltigen Gemischen, insbesondere Erzen, Erzaufschlüssen, Legierungen oder Co/Ni-haltigem Schrott, von

anderen Metallen bzw. Metallionen unter Verwendung von Kobalt- und/oder Nickel-enthaltenden wässrigen Lösungen mit den folgenden Schritten:

- 5 A) Erstellen einer Kobalt- und/oder Nickel-haltigen wässrigen, sauren Lösung des Gemisches bei einem Ph-Wert von höchstens pH 3, bevorzugt höchstens pH 2, besonders bevorzugt höchstens pH 1,
- B) Zugaben von Karbonat-haltiger Lösung unter Einstellung eines pH-Wertes von 2 bis 4,5, bevorzugt von pH 2 bis 4, wobei die Karbonat-haltige Lösung bevorzugt eine Konzentration von 0,1 bis 2 mol/l aufweist,
- 10 C) gegebenenfalls Abtrennen von Kupfer- und/oder Chromionen aus der Lösung durch Ausfällen, insbesondere unter Verwendung einer Eisen-III-haltigen Fällungslösung,
- D) Abtrennen der eventuell verbliebenen Eisenionen durch Ausfällen mittels Erhöhung des pH-Wertes der Lösung, insbesondere auf einen pH-Wert von mindestens pH 4,
- E) Abtrennen von gegebenenfalls vorhandenen Blei-, Mangan- oder Kalzium-Ionen aus der Lösung mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion einen pH-Wert von 2 bis 5, bevorzugt von 2,5 bis 3,5 aufweist,
- 15 F) Abtrennen der restlichen Bleiionen und gegebenenfalls Nickelionen mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion auf einen pH-Wert von höchstens 2 eingestellt wird und wobei die Blei- und/oder Nickelionen in der wässrigen Phase verbleiben,
- 20 G) Reinigen und Aufarbeiten der Kobalt-haltigen organischen Phase aus Schritt F) und/oder Reinigung und Aufarbeiten der Nickel-haltigen wässrigen Phase aus Schritt F).

Bevorzugt enthält die Karbonat-haltige Lösung Natrium-, Kalzium-, Kalium-, oder Kobaltcarbonat oder eine Mischung dieser Karbonate.

25

Der Phosphorsäureester zur Durchführung der Schritte E) und/oder F) ist bevorzugt ausgewählt aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure oder bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure oder einem beliebigen Gemisch dieser beiden Verbindungen.

Als Ionentauscher wird insbesondere bevorzugt ein Gemisch von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure im Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10 bevorzugt von 20:80 bis 80:20 verwendet.

5 Als organisches Lösungsmittel des organischen Extraktionsmittels für die Durchführung der Schritte E) und/oder F) wird besonders bevorzugt ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet, insbesondere ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatomen.

10 Besonders bevorzugt wird die Lösungsextraktion gemäß Schritt E) und/oder F) bei einem Mengenverhältnis zwischen Lösung und Extraktionsmittel von 1:5 bis 5:1, bevorzugt 1:2 bis 2:1 durchgeführt.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführung des Verfahrens, bei der im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt E) der pH-Wert der Lösung auf bis zu 3,5 steigt.

15 Besonders bevorzugt ist auch eine Ausführung des Verfahrens, bei der im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt F) der pH-Wert der Lösung auf bis zu pH 5 steigt.

Besonders bevorzugt ist eine Variante des Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass für den Fall, dass Kobaltkarbonat aus der Aufreinigung gemäß Schritt G) erhalten wird, ein Teil dieses Kobaltkarbonats in Schritt B) als Karbonatquelle für die Karbonatlösung verwendet wird.

20 Durch die extraktive Trennung von Kobalt und Blei z.B. mittels Cyanex 272 in Karbonat-haltigen Systemen ist es nun möglich ohne eine elektro-chemische Aufarbeitung der wässrigen Phase zu verfahren. Da bei elektro-chemischer Aufarbeitung mit Ausbeuteverlusten zu rechnen ist und relativ hohen Kosten zum Betrieb des Verfahrens entstehen zeigen sich in der wesentlich günstigeren Reaktivextraktion die Verfahrensvorteile.

25 Zur Anwendung des Verfahrens sollte die saure, wässrige Co-Lösung mit einer Karbonatlösung auf einen basischen pH-Wert eingestellt werden. Dieser sollte bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 liegen. Aber auch höhere pH-Werte von 1 bis 4 sind hier einstellbar.

30 Das Verfahren kann in den bekannten Apparaten zur Extraktion (Rührkessel, Mischer-Scheider-Apparaturen, Extraktionskolonnen oder auch Zentrifugalextraktoren eingesetzt werden. Hierbei können die Apparate in Kaskaden verschaltet, oder als Zwischenstufen eingesetzt werden. Die Einstellung der benötigten pH-Werte zu Extraktion kann mit den üblichen Säuren und Basen vorgenommen werden.

Überraschend wurde gefunden, das Kobalt und Blei im Karbonat-haltigen Systemen einen wesentlich größeren Trennfaktor aufweisen, als in reinen Sulfat oder Chlorid Systemen.

Die Erfindung wird nachstehend unter Verwendung der Figuren beispielhaft näher erläutert.

Es zeigen:

5 Fig. 1 Die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Fig. 2

**Beispiele****Beispiel 1**

Es wurde eine Stammlösung mit Kobalt, Nickel und Blei hergestellt. Die Metalle wurden in die Lösung als Kobaltchlorid, Nickelchlorid und Bleichlorid eingesetzt. Zur Lösung der Metallsalze wurde die wässrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Die hergestellten Lösungen wurden anschließend zentrifugiert und somit nicht gelöste Salze abgetrennt. Nach der Zentrifugation die Lösung in 5 Chargen aufgeteilt. Die 5 Chargen wurden entsprechend Tabelle 1 mit Natronlauge, Ammoniak, Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat und Pottasche versetzt. Anschließend wurden die Konzentration der Metallionen analytisch bestimmt.

10 **Tabelle 1:** Ausgangslösungen

Grundlösung	Einwaagen	$\text{CO}_3^{(2-)}$		Pb	Ni
		ml / g	pH	mol/L	g/L
		200			15
Ausgangslösung A	NaOH (ml)	26	1	0,91	12,2
Ausgangslösung B	NH <sub>3</sub> (ml)	40	0,99	1,1	13,9
Ausgangslösung C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,10	1,02	0,218	15
Ausgangslösung D	CaCO <sub>3</sub>	21,81	1,29	0,218	14,3
Ausgangslösung E	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30,12	0,29	0,218	14,8

Die organische Phase wird aus Cyanex 272 und Escaid 120 hergestellt. Hierzu wurde ein Mischung von 20 vol% Cyanex 272 in Escaid 120 angesetzt. Diese Mischung wurde mit HCl (9vol%) vorgestrippt. Hierbei wurde die Mischung bei 60°C im Volumenverhältnis von 1:3 (Salzsäure zu organischer Phase) für 20 min vermischt. Nach der Phasentrennung erfolgte die Aktivierung der organischen Phase. Hierzu wurde eine 12,5 vol% Natronlauge und die organischen Phase in einem Volumenverhältnis von 1:15 (Natronlauge zu organischer Phase) eingesetzt. Die Aktivierung wurde bei 60°C durchgeführt. Nach vollständiger Phasentrennung, wurden die Phasen separiert. Die organische Phase wurde zur Durchführung der Gleichgewichtsversuche eingesetzt. Die Schüttelversuche wurden bei 60°C durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug 20 min. Zur analytischen Bestimmung wurde die Konzentration des Bleis in der organischen Phase bestimmt. Tabelle 7 zeigt die erhaltenen Extraktionsausbeuten:

## A.) Schüttelversuche mit Natronlauge

Die vorhandene wässrige Lösung wird mit 26 mL NaOH (1mol/L) versetzt

**Tabelle 2:** Schüttelversuche mit NaOH

		Einwaage		org. Konz.	wässr. Konz	Ausbeute
	pH	organische Phase	wässrige Phase	Pb	Pb	Pb
	-	ml	ml	mg/L	mg/L	[%]
1	3,12	100	53,2	6,15	844	1,35
2	2,49	100	59,8	4,05	754	0,89
3	1,98	100	66,2	1,50	685	0,33

## 5 B.) Schüttelversuche mit Ammoniak

Die vorhandene wässrige Lösung wird mit 40 mL NH<sub>3</sub> (25%ig) versetzt

**Tabelle 3:** Schüttelversuche mit NH<sub>4</sub>OH

		Einwaage		org. Konz.	wässr. Konz	Ausbeute
	pH	organische Phase	Wässrige Phase	Pb	Pb	Pb
	-	ml	ml	mg/L	mg/L	[%]
4	3	100	55,8	5,25	976	0,95
5	2,51	100	65,5	2,85	835	0,52
6	2,02	100	71,0	0,82	773	0,15

## C.) Schüttelversuche mit Natriumkarbonat

10 Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 23,1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(entspricht n (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,218 mol) versetzt.

**Tabelle 4:** Schüttelversuche mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

Einwaage			org. Konz.	wässr. Konz	Ausbeute
pH	organische Phase	wässrige Phase	Pb	Pb	Pb
-	ml	ml	mg/L	mg/L	[%]
7	3,01 100	50,0	3,00	1094	0,55
8	2,53 100	64,2	1,80	854	0,33
9	2,02 100	68,6	0,86	800	0,16

## D.) Schüttelversuche mit Kalziumkarbonat

Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 21,81g  $\text{CaCO}_3$

- 5 (entspricht  $n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,218 \text{ mol}$ ) versetzt.

**Tabelle 5:** Schüttelversuche mit  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ 

Einwaage			org. Konz.	wässr. Konz	Ausbeute
pH	organische Phase	wässrige Phase	Pb	Pb	Pb
-	ml	ml	mg/L	mg/L	[%]
10	2,96 100	54,4	2,40	915	0,48
11	2,47 100	67,5	2,25	737	0,45
12	1,96 100	71,0	0,82	703	0,16

## E.) Schüttelversuche mit Pottasche

Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 30,12g  $\text{K}_2\text{CO}_3$

- 10 (entspricht  $n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,218 \text{ mol}$ ) versetzt.

**Tabelle 6:** Schüttelversuche mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 

Einwaage			org. Konz.	wässr. Konz	Ausbeute
pH	organische Phase	Wässrige Phase	Pb	Pb	Pb
-	ml	ml	mg/L	mg/L	[%]
13	3 100	58,5	3,15	935	0,57
14	2,51 100	60,1	2,55	911	0,46
15	2 100	66,4	1,40	826	0,25



Figur 1 zeigt die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen. Dargestellt ist die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom pH Wert.

### Beispiel 2

5 Es wurde eine Betriebslösung mit verschiedenen Metallen eingesetzt. Der Gesamtmetallgehalt der Lösung betrug 80 g/l. Hierbei wurde Kobalt mit 52,9 g/l und Blei mit 130 mg/l bestimmt. Zur Untersuchung der Extraktion von Blei und Kobalt wurden Gleichgewichtsversuche mit einer Mischung aus bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure durchgeführt. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

10 A.) Versuche mit einer Mischung von bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure

Zur Durchführung der Versuche wurde die Kobaltchloridlösung mit Kobaltkarbonat abgestumpft. Hiernach folgte die Einstellung des pH-Wertes für die verschiedenen Versuchspunkte mit Natronlauge. Tabelle 7 zeigt die eingesetzten Mengen an organischer und wässriger Phase, sowie  
15 die entsprechend eingesetzte Menge an Natronlauge. Die organische Phase wurde aus bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure, Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und Escaid 120 als Lösungsmittel zusammengesetzt. Das Verhältnis der Bestandteile wurde mit 10 vol% bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure, 10 vol% aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und 80 vol% Escaid 120 festgelegt.

20 Tabelle 7: Eingesetzte Phasen Beispiel 2A)

Probe	OP	Gesamt AP	CoCl <sub>2</sub>	NaOH
	ml	ml	ml	ml
1	400	100	99,50	0,50
2	400	100	97,50	2,50
3	400	100	95,00	5,00
4	400	100	90,00	10,00
5	400	100	85,00	15,00
6	400	100	90,00	10,00
7	400	100	89,50	10,50
8	400	100	80,00	20,00
9	400	100	89,40	10,60

Probe	OP	Gesamt AP	CoCl <sub>2</sub>	NaOH
	ml	ml	ml	ml
10	400	100	87,50	12,50
11	400	100	75,00	25,00
12	400	100	86,50	13,50

Die beiden Phasen wurden intensiv bei 45°C für 20 min vermischt und danach getrennt. Tabelle 8 zeigt die erhaltenen Ergebnisse

**Tabelle 8:** Extraktionsausbeuten für die Extraktion einer Kobaltchloridlösung, welche mit Kobaltcarbonat abgestumpft wurde und anschließend mit einer Mischung aus Escaid 120, bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure extrahiert wurde.

Versuch	X(Co) Wässrig		Ausbeute	X(Pb) wässrig	
	pH	g/l	%	g/l	%
1	1,09	52,00	0,2	135,00	0,00
2	1,93	49,10	4,9	125,00	0,00
3	2,29	42,60	15,5	115,00	0,00
4	2,76	28,90	39,3	110,00	0,00
5	3,27	15,20	55,0	93,00	0,00
6	3,80	9,90	78,1	100,00	34,55
7	3,97	9,50	80,0	105,00	34,13
8	4,07	2,00	82,1	30,00	46,43
9	4,20	1,80	95,7	73,00	48,81
10	5,43	0,14	99,7	0,00	100,00
11	6,01	0,55	98,1	0,00	100,00
12	6,08	0,02	100,0	0,00	100,00

B.) Zur Durchführung der Versuche wurde die analoge Lösung wie in Beispiel 2.A) eingesetzt. Die pH-Werteinstellung für die verschiedenen Versuchspunkte wurde analog Tabelle 9 durchgeführt. Die organische Phase wurde aus 20vol% aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und 80 vol% Escaid 120 zusammengesetzt. Die Versuche wurden in einem Phasenverhältnis von 100 ml wässriger Kobaltchloridlösung und 300 ml organischer Phase durchgeführt.

Die beiden Phasen wurden intensiv bei 30°C für 15 min vermischt und danach getrennt. Tabelle 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse

**Tabelle 9:** Eingesetzte Phasen Beispiel 2B)

Probe	OP ml	Gesamt AP ml	CoCl <sub>2</sub> ml	NaOH ml
1	300	100	100	0
2	300	100	98,5	1,5
3	300	100	95,0	5,0
4	300	100	90,0	10,0
5	300	100	87,0	13,0
6	300	100	85,0	15,0
7	300	100	83,5	16,5
8	300	100	80,0	20,0
9	300	100	77,0	23,0
10	300	100	73,5	26,5

- 5 **Tabelle 10:** Extraktionsausbeuten für die Extraktion ein Kobaltchloridlösung, welche mit Kobaltcarbonat abgestumpft wurde und anschließend mit einer Mischung aus Escaid 120 und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure extrahiert wurde.

Versuch		X(Co) Wässrig	Ausbeute Co	X(Pb) wässrig	Ausbeute Pb
	pH	g/l	%	g/l	%
1	1,12	52,48	0,50	120	0
2	1,63	50,25	3,90	115	0,0
3	2,19	41,65	14,74	100	31,0
4	2,75	28,17	38,99	63	53,3
5	3,16	20,3	54,18	53	61,0
6	3,42	14,28	66,85	29	70,6
7	3,63	9,99	76,43	17	83,0
8	4,50	1,6	96,12	0	100,0
9	5,71	0,425	98,91	0	100,0
10	7,35	0,43	98,69	0	100,0

In Figur 2 ist die Darstellung der Extraktionsausbeuten und der entsprechenden Verschiebung der Bleiisotherme durch den Einsatz einer Mischung aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure wiedergegeben.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Reinigung von Kobalt- und/oder Nickel-haltigen Gemischen von anderen Metallen bzw. Metallionen unter Verwendung von Kobalt- und/oder Nickel-enthaltenden wässrigen Lösungen mit den folgenden Schritten:
  - 5 A) Erstellen einer Kobalt- und/oder Nickel-haltigen wässrigen, sauren Lösung des Gemisches bei einem Ph-Wert von höchstens pH 3, bevorzugt höchstens pH 2, besonders bevorzugt höchstens pH 1,
  - B) Zugabe von Karbonat-haltiger Lösung unter Einstellung eines pH-Wertes von 2 bis 4,5, bevorzugt von pH 2 bis 4, wobei die Karbonat-haltige Lösung bevorzugt  
10 eine Konzentration von 0,1 bis 2 mol/l aufweist,
  - C) gegebenenfalls Abtrennen von Kupfer- und/oder Chromionen aus der Lösung durch Ausfällen, insbesondere unter Verwendung einer Eisen-III-haltigen Fällungslösung,
  - D) Abtrennen der eventuell verbliebenen Eisenionen durch Ausfällen mittels  
15 Erhöhung des pH-Wertes der Lösung,
  - E) Abtrennen von gegebenenfalls vorhandenen Blei-, Mangan- oder Kalzium-Ionen aus der Lösung mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion einen pH-Wert von 2 bis 5 , bevorzugt von 2,5  
20 bis 3,5 aufweist,
  - F) Abtrennen der restlichen Bleiionen und gegebenenfalls Nickelionen mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion auf einen pH-Wert von höchstens 2 eingestellt wird und wobei die Blei- und/oder Nickelionen in der wässrigen Phase verbleiben,  
25
  - G) Reinigen und Aufarbeiten der Kobalt-haltigen organischen Phase aus Schritt F) und/oder Reinigung und Aufarbeiten der Nickel-haltigen wässrigen Phase aus Schritt F).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Karbonat-haltige Lösung Natrium-, Kalzium-, Kalium-, oder Kobaltcarbonat oder eine Mischung dieser Karbonate enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorsäureester zur Durchführung der Schritte E) und/oder F) ausgewählt ist aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure oder bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure oder einem beliebigen Gemisch dieser beiden Verbindungen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionentauscher ein Gemisch von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure im Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10 bevorzugt von 20:80 bis 80:20 verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungsmittel des organischen Extraktionsmittels für die Schritte E) und/oder F) ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet wird, insbesondere ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatomen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsextraktion gemäß Schritt E) und/oder F) bei einem Mengenverhältnis zwischen Lösung und Extraktionsmittel von 1:5 bis 5:1, bevorzugt 1:2 bis 2:1 durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt E) der pH-Wert der Lösung auf bis zu 3,5 steigt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt F) der pH-Wert der Lösung auf bis zu pH 5 steigt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass für den Fall das Kobaltkarbonat aus der Aufreinigung gemäß Schritt G) erhalten wird, ein Teil dieses Kobaltkarbonats in Schritt B) als Karbonatquelle für die Karbonatlösung verwendet wird.

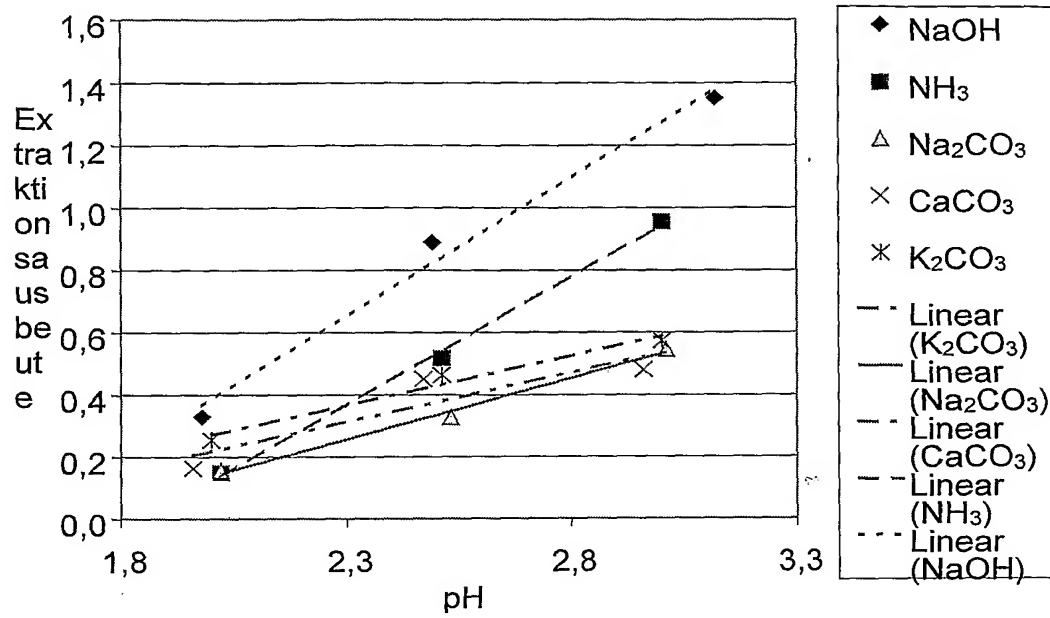


Fig. 1

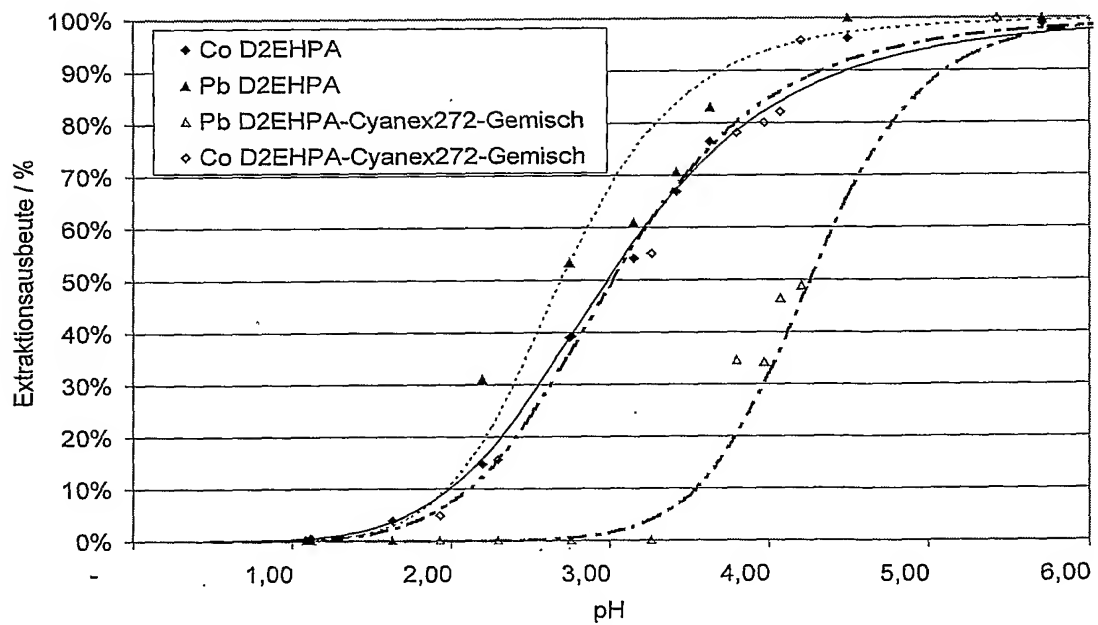


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013432

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01G51/00 C22B23/00 C22B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 046 933 A (CYANAMID CANADA INC) 10 March 1982 (1982-03-10) cited in the application the whole document -----	1-9
A	US 4 610 861 A (BABJAK ET AL) 9 September 1986 (1986-09-09) column 1, line 44 - column 2, line 26 claims -----	1-9
A	US 3 903 235 A (CARDWELL ET AL) 2 September 1975 (1975-09-02) column 6, line 64 - column 7, line 61 example -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2005

Date of mailing of the international search report

05/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013432

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0046933	A	10-03-1982	AT 35292 T	15-07-1988
			AT 77626 T	15-07-1992
			AU 551849 B2	15-05-1986
			AU 7468481 A	04-03-1982
			AU 547393 B2	17-10-1985
			AU 7468581 A	04-03-1982
			BR 8105488 A	11-05-1982
			CA 1176272 A1	16-10-1984
			CA 1177255 A1	06-11-1984
			CA 1167468 A1	15-05-1984
			CA 1177256 A1	06-11-1984
			CA 1179151 A2	11-12-1984
			DE 3176791 D1	28-07-1988
			DE 3177284 D1	30-07-1992
			DE 3177284 T2	11-02-1993
			EP 0046933 A2	10-03-1982
			EP 0046940 A2	10-03-1982
			EP 0236542 A2	16-09-1987
			FI 812649 A ,B,	01-03-1982
			FI 812650 A ,B,	01-03-1982
			JP 2013710 C	02-02-1996
			JP 7042526 B	10-05-1995
			JP 57073142 A	07-05-1982
			JP 1629062 C	20-12-1991
			JP 2047530 B	22-10-1990
			JP 57073143 A	07-05-1982
			MA 19257 A1	01-04-1982
			MA 19258 A1	01-04-1982
			US 4348367 A	07-09-1982
			US 4353883 A	12-10-1982
			ZA 8105924 A	25-08-1982
			ZA 8105960 A	29-09-1982
US 4610861	A	09-09-1986	CA 1227339 A1	29-09-1987
			BE 903209 A1	31-12-1985
			FI 852864 A ,B,	18-03-1986
			JP 61117235 A	04-06-1986
US 3903235	A	02-09-1975	US 3894139 A	08-07-1975
			CA 951909 A1	30-07-1974
			DE 2126175 A1	20-01-1972
			DE 2247629 A1	26-04-1973
			FR 2090301 A1	14-01-1972
			GB 1347715 A	27-02-1974
			NL 7107274 A	30-11-1971
			US 3950486 A	13-04-1976
			US 3901775 A	26-08-1975
			US 4042664 A	16-08-1977
			CA 951908 A1	30-07-1974
			DE 2126222 A1	05-01-1972
			FR 2090300 A1	14-01-1972
			GB 1353344 A	15-05-1974
			JP 50029681 B	25-09-1975
			NL 7107275 A ,C	30-11-1971
			US 3854851 A	17-12-1974
			US 3773635 A	20-11-1973

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/01343 2

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01G51/00 C22B23/00 C22B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 046 933 A (CYANAMID CANADA INC) 10. März 1982 (1982-03-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	US 4 610 861 A (BABJAK ET AL) 9. September 1986 (1986-09-09) Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 26 Ansprüche -----	1-9
A	US 3 903 235 A (CARDWELL ET AL) 2. September 1975 (1975-09-02) Spalte 6, Zeile 64 - Spalte 7, Zeile 61 Beispiel -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013432

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0046933	A	10-03-1982	AT 35292 T 15-07-1988
		AT 77626 T 15-07-1992	
		AU 551849 B2 15-05-1986	
		AU 7468481 A 04-03-1982	
		AU 547393 B2 17-10-1985	
		AU 7468581 A 04-03-1982	
		BR 8105488 A 11-05-1982	
		CA 1176272 A1 16-10-1984	
		CA 1177255 A1 06-11-1984	
		CA 1167468 A1 15-05-1984	
		CA 1177256 A1 06-11-1984	
		CA 1179151 A2 11-12-1984	
		DE 3176791 D1 28-07-1988	
		DE 3177284 D1 30-07-1992	
		DE 3177284 T2 11-02-1993	
		EP 0046933 A2 10-03-1982	
		EP 0046940 A2 10-03-1982	
		EP 0236542 A2 16-09-1987	
		FI 812649 A ,B, 01-03-1982	
		FI 812650 A ,B, 01-03-1982	
		JP 2013710 C 02-02-1996	
		JP 7042526 B 10-05-1995	
		JP 57073142 A 07-05-1982	
		JP 1629062 C 20-12-1991	
		JP 2047530 B 22-10-1990	
		JP 57073143 A 07-05-1982	
		MA 19257 A1 01-04-1982	
		MA 19258 A1 01-04-1982	
		US 4348367 A 07-09-1982	
		US 4353883 A 12-10-1982	
		ZA 8105924 A 25-08-1982	
		ZA 8105960 A 29-09-1982	
US 4610861	A	09-09-1986	CA 1227339 A1 29-09-1987
		BE 903209 A1 31-12-1985	
		FI 852864 A ,B, 18-03-1986	
		JP 61117235 A 04-06-1986	
US 3903235	A	02-09-1975	US 3894139 A 08-07-1975
		CA 951909 A1 30-07-1974	
		DE 2126175 A1 20-01-1972	
		DE 2247629 A1 26-04-1973	
		FR 2090301 A1 14-01-1972	
		GB 1347715 A 27-02-1974	
		NL 7107274 A 30-11-1971	
		US 3950486 A 13-04-1976	
		US 3901775 A 26-08-1975	
		US 4042664 A 16-08-1977	
		CA 951908 A1 30-07-1974	
		DE 2126222 A1 05-01-1972	
		FR 2090300 A1 14-01-1972	
		GB 1353344 A 15-05-1974	
		JP 50029681 B 25-09-1975	
		NL 7107275 A ,C 30-11-1971	
		US 3854851 A 17-12-1974	
		US 3773635 A 20-11-1973	